

JOM 23077

Umsetzungen von Metallorganen mit dem capto-dativ substituierten Ethylen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})(\text{S}^t\text{Butyl})$

J. Herbig, J. Köhler, B. Nuber, H.G. Stammer und M.L. Ziegler[†]

Anorg. Chem. Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Juni 1992)

Abstract

The olefin $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})(\text{S}^t\text{Bu})$ (A) has one donor- and one acceptor substituent in a *geminal* position. Because such a compound is expected to undergo multiple reactions, A was reacted with some organometallic substrates. The reaction of A with $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ leads to the sulphur bridged cluster $(\text{Cp})_2\text{Fe}_2[\mu_2, \eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{S}]$ (1). With $(\text{Mes})\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{THF})$ A reacts at 0°C to give the three isomeric compounds $(\text{Mes})\text{Cr}(\text{CO})_2[\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})(\text{S}^t\text{Butyl})]$ (2), $(\text{Mes})\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{S}^t\text{BuC}(\text{CN})=\text{CH}_2]$ 2a and $(\text{Mes})\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{NC}-\text{C}(\text{S}^t\text{Bu})=\text{CH}_2]$ (2b). By thermolysis of $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2$ or $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ with A the complexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})[\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_2\text{-}^t\text{Butyl})]$ (3) and $\text{Cp}_2\text{Rh}_2[\mu_2, \eta^1, \eta^2\text{-CH}=\text{C}(\text{CN})(\mu_2\text{-S}^t\text{Butyl})]$ (4) were obtained. All newly synthesized compounds have been analysed and characterised by the usual spectroscopic methods. X-ray diffraction studies have been done of compounds 1–4.

Zusammenfassung

Das Olefin $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})(\text{S}^t\text{Bu})$ (A) trägt einen Donor- und einen Akzeptorsubstituenten in *geminaler* Position. Da eine solche Verbindung vielfältige Reaktionen erwarten läßt, wurde A mit einer Reihe metallorganischer Substrate umgesetzt. Die Reaktion von A mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ führt zu dem schwefelverbrückten Cluster $(\text{Cp})_2\text{Fe}_2[\mu_2, \eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{S}]$ (1). Mit $(\text{Mes})\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{THF})$ reagiert A schon bei 0°C zu den drei isomeren Verbindungen $(\text{Mes})\text{Cr}(\text{CO})_2[\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})(\text{S}^t\text{Butyl})]$ (2), $(\text{Mes})\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{S}^t\text{Bu}-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}_2]$ (2a) und $(\text{Mes})\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{NC}-\text{C}(\text{S}^t\text{Bu})=\text{CH}_2]$ (2b). Bei der Thermolyse von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2$ oder $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ mit A ließen sich die Komplexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})[\eta^2\text{-S}=\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_2\text{-}^t\text{Butyl})]$ 3 und $\text{Cp}_2\text{Rh}_2[\mu_2, \eta^1, \eta^2\text{-CH}=\text{C}(\text{CN})(\mu_2\text{-S}^t\text{Butyl})]$ 4 erhalten. Alle neu synthetisierten Verbindungen wurden mit den gängigen spektroskopischen Methoden analysiert und charakterisiert. Von den Verbindungen 1–4 wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

1. Einleitung

Das Interesse an capto-dativ substituierten Olefinen [1] mit einer Donor- und Akzeptorfunktion an *geminaler* Position ist in jüngster Zeit stark angewachsen.

So erwiesen sie sich aufgrund ihres radikophilen Charakters [2] als ausgezeichnete Partner bei Additionsreaktionen [2,3] sowie als Radikalfänger. Andererseits sind sie durch ihre funktionellen Gruppen bestens geeignete Ausgangsverbindungen für sonst schwer zugängliche Produkte [4].

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner, Anorg. Chem. Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg, Deutschland.

Wir berichten hier über Umsetzungen des capto-dativ substituierten Olefins $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})(\text{S}^t\text{Butyl})$ A mit einigen Metallorganen.

2. Diskussion der Ergebnisse

Durch Reaktion des capto-dativ substituierten Olefins A (Abb. 1) mit metallorganischen Verbindungen wollten wir versuchen höhere schwefelverbrückte Cluster aufzubauen.

Bei der Reaktion von A mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in siedendem Toluol ließ sich das rot braune Produkt 1 in 29% Ausbeute isolieren (Schema 1).

Der Cluster 1 setzt sich aus einer CpFe-FeCp Einheit und einem über beide CS-Einheiten koordinierten $\text{CH}_3\text{-}(\text{C}=\text{S})\text{-CH}_2\text{-}(\text{C}=\text{S})\text{-CN}$ -Liganden zusammen.

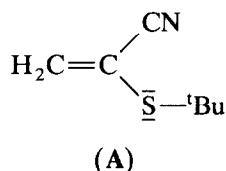


Abb. 1. Das capto-dativ substituierte Alken A.

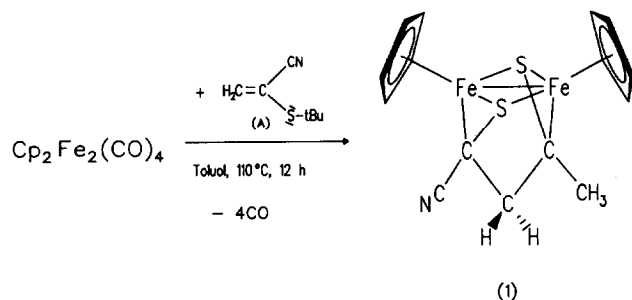
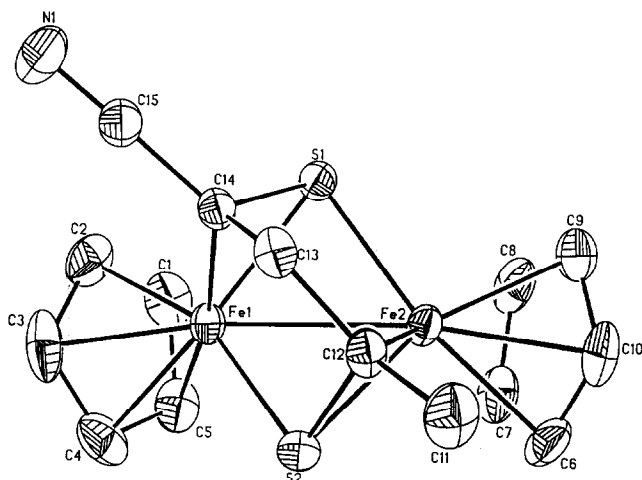
Schema 1. Umsetzung von A mit $[CpFe(CO)_2]_2$.

Abb. 2. Festkörperstruktur von 1 (siehe Tab. 1, Tab. 3).

Das Grundgerüst dieser Struktur bildet eine verzerrte Prismeneinheit aus den Atomen Fe(1)–S(1)–C(14)–Fe(2)–S(2)–C(12) (siehe Abb. 2). Die beiden Dreiecksflächen Fe(1)–S(1)–C(14) und Fe(2)–S(2)–C(12) ste-

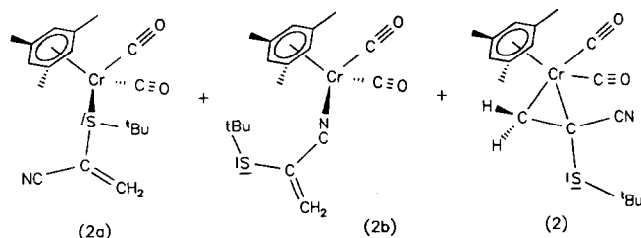
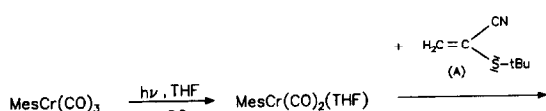
TABELLE 1. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) von 1

Abstände	Winkel
$M_{Cp1}-Fe(1)^a$	170.9(5)
$M_{Cp2}-Fe(2)$	171.4(4)
$Fe(1)-Fe(2)$	265.3(1)
$Fe(1)-S(1)$	218.7(1)
$Fe(1)-S(2)$	218.4(1)
$Fe(2)-S(1)$	216.2(1)
$Fe(2)-S(2)$	218.8(1)
$Fe(1)-C(14)$	203.4(4)
$Fe(2)-C(12)$	205.4(3)
$C(14)-S(1)$	177.9(3)
$C(12)-S(2)$	177.0(4)
$Cp1-Cp2$	69.2(1)
$M_{Cp1}-Fe(1)-Fe(2)-M_{Cp2}$	6.0(1)
$Fe(1)-S(1)-Fe(2)$	75.2(1)
$Fe(1)-S(2)-Fe(2)$	74.7(1)
$Fe(1)-S(1)-C(14)$	60.5(1)
$Fe(2)-S(2)-C(12)$	61.4(1)
$Fe(2)-S(1)-C(14)$	97.4(1)
$Fe(1)-S(2)-C(12)$	98.5(1)
$Fe(1)-C(14)-S(1)$	69.7(1)
$Fe(2)-C(12)-S(2)$	69.3(1)
$S(1)-Fe(1)-S(2)$	97.9(1)
$S(1)-Fe(2)-S(2)$	98.5(1)

^a M_{Cp} = Zentrum des Cp-Ringes.

hen parallel zueinander. Die Bindungslängen Fe(1)–C(14)- und Fe(2)–C(12) zeigen mit 203.0(4) pm bzw. 205.4(3) pm (Tab. 1) für solche Fe–C–S-Dreieinge typische Werte [5]. Die Bindungsabstände zwischen C(14)–S(1) (177.9(3) pm) und C(12)–S(2) (177.0(4) pm) sind nahezu identisch und gegenüber einer C–S-Einfachbindung (181.9 pm [6]) geringfügig verkürzt. Die Grundfläche des Prismas bildet der Bicyclus Fe(1)–S(1)–Fe(2)–S(2). Alle Fe–S Bindungsabstände (zwischen 216.2(1) und 218.7(1) pm) liegen ebenso wie der Fe(1)–Fe(2) Abstand (265.3(1) pm) im Bereich einer Einfachbindung [7]. Der Abstand S(1)–S(2) beträgt 329.8 pm, liegt eindeutig im nichtbindenden Bereich und ist signifikant größer als in anderen vergleichbaren Fe_2S_2 -Systemen [8]. Die zu einer Kette verknüpften Atome C(11)–C(12)–C(13)–C(14)–C(15)–N(1) liegen in einer Ebene (max. Abweichung von der besten Ebene: 5.9 pm). Diese Ebene steht senkrecht zu den beiden Dreiecksflächen Fe(1)–S(1)–C(14) und Fe(2)–S(2)–C(12). Die Cp-Ringe stehen in *cis*-Stellung und schließen einem Ebenenwinkel von 69.9° ein.

Die Bildung des koordinierten $CH_3-(C=S)-CH_2-(C=S)-CN$ -Liganden in 1 läßt unter den hier angewandten drastischen Reaktionsbedingungen radikalische Zwischenstufen möglich erscheinen. Um mehr Einsicht über die Reaktionweise des capto-dativ substi-



Schema 2. Bildung der Verbindungen 2, 2a, und 2b.

tuieren Olefins **A** mit Metallorganylen zu gewinnen, wurden weitere Reaktionen durchgeführt.

Der THF-Komplex $\text{MesCr}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (Mes = Mesitylen) addiert spontan bei Temperaturen über 0°C das Olefin **A**, wobei sich die drei isomeren Verbindungen **2**, **2a** und **2b** als Produkte isolieren lassen (Schema 2). Die gleichen Isomere konnten auch bei der Co-thermolyse von $\text{Mes}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-CO})_3$ mit **A** in Toluol bei 70°C mit erheblich niedrigeren Ausbeuten erhalten werden.

Dieses Ergebnis verdeutlicht eindrucksvoll den multifunktionalen Charakter von **A**: Mit Koordination über das Schwefelatom, über den Nitrilsubstituenten oder über die C=C-Doppelbindung werden alle drei denkbaren Koordinationsmöglichkeiten von **A** realisiert. Lediglich von Verbindung **2** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse (siehe Abb. 3, Tab. 2, Tab. 3) geeignete Einkristalle erhalten werden. Der in Schema 2 skizzierte Bau von **2a** und **2b** kann jedoch aufgrund der spektroskopischen und analytischen Daten (siehe Tab. 4, Tab. 5) als gesichert angenommen werden.

Das Chrom-Atom Cr(1) in **2** bildet zusammen mit den beiden olefinischen C-Atomen C(12) und C(13) ein spitzwinkliges Dreieck. Der Abstand zwischen C(12) und C(13) (142.3(5) pm, Tab. 2) liegt zwischen einer C–C Einfachbindung (154 pm) und einer C=C Doppelbindung (134 pm) [9]. Eine solche Geometrie läßt eine Beschreibung plausibel erscheinen, die **2** als $\text{MesCr}(\text{CO})_2$ -Komplexfragment behandelt, das side-on an die C=C-Doppelbindung von **A** koordiniert ist. Die beobachtete Aufweitung der C=C-Doppelbindung würde in einer solchen Sichtweise aus der großen π -Akzeptorstärke des capto-dativ substituierten Olefins resultieren, wodurch Elektronendichte in die antibindenden Molekülorbitale des C=C-Doppelbindungssystems übertragen wird. Der für ein side-on koordiniertes Alken erwartete Planaritätsverlust des Olefins kommt in der von 360° verschiedenen Winkelsumme der drei Winkel an C(13) von etwa 355° zum Ausdruck.

Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})]_2$ ($\text{Cp}^* =$

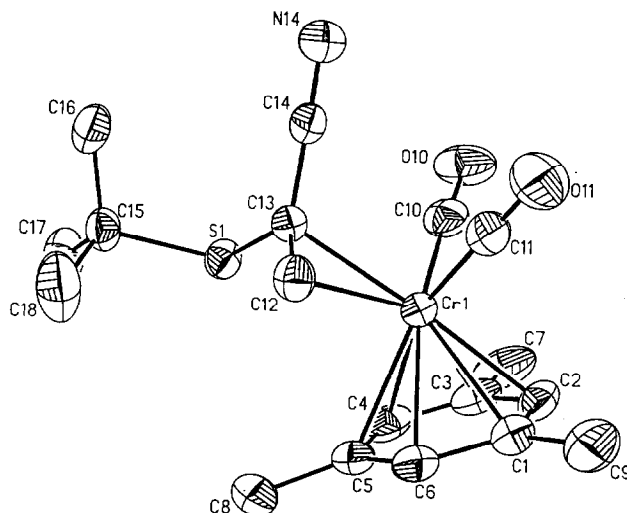


Abb. 3. Festkörperstruktur von **2** (siehe Tab. 2, Tab. 3).

C_5Me_5) mit **A** in Toluol ließ sich lediglich der monomere Kobaltkomplex **3** (Schema 3) isolieren.

Bei dieser Umsetzung beobachtet man eine Wanderung der tert-Butylgruppe in **A** vom Schwefelatom auf die CH_2 -Gruppe. Das dabei entstehende Thioke-ton stabilisiert sich unter Addition an das 16 Elektronenfragment $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})$ zum Cobaltathiiran **3**.

Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4, Tab. 3, Tab. 6) ergibt als auffälliges Strukturmerkmal von **3** einen aus den Atomen Co(1)–C(2)–S(1) bestehenden Dreiring mit den Winkeln Co(1)–C(2)–S(1) 71.3° , S(1)–Co(1)–C(2) 48.1° und Co(1)–S(1)–C(2) 60.6° , der sich formal durch die side-on Koordination des Thioketons an das Co-Zentralatom bildet. Die Bildung eines solchen Cyc-lus wurde auch bei der Bindung des Heteroallens CS_2 an die 16 VE-Spezies $\text{CpCo}(\text{PMe}_3)$ [10] beobachtet. Der C–S Bindungsabstand in **3** (174.2(11) pm) sowie in $\text{CpCo}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)$ (168.0(1) pm) ist gegenüber einer freien C=S-Doppelbindung (155.4 pm) [11] stark aufgeweitet. Dies läßt darauf schließen, daß bei **3** antibindende Molekülorbitale der C=S-Einheit in erheblichem Maß besetzt werden.

Ein völlig anderes Reaktionsverhalten zeigt **A** bei thermisch geführter Umsetzung mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ (Schema 4) in Toluol. Nach chromatographischer Aufarbeitung an einer Kieselgelsäule erhält man den tiefvioioletten dimeren Rhodiumvinylkomplex **4**.

Offensichtlich werden durch Spaltung der C–S-Bindung in **A** ein $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CN}$ - und ein $^t\text{Butyl-S}$ -Fragment gebildet. Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von **4**. Die Vineleinheit [C(11) = C(12)] und die Rhodiumatome Rh(1) und Rh(2) bilden ein bicyclisches System, dessen Ebenen einem Winkel von 133.1° (Tab. 7) einschließen. Der Rh–Rh Abstand (265.6(1) pm) entspricht einer Rh–Rh-

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von **2**

Abstände	Winkel	
$M_{\text{Mes}}\text{--Cr}(1)^a$	178.6(4)	$M_{\text{Mes}}\text{--Cr}(1)\text{--C}(10)$ 121.7(2)
$\text{Cr}(1)\text{--C}(10)$	184.4(4)	$M_{\text{Mes}}\text{--Cr}(1)\text{--C}(11)$ 123.9(2)
$\text{Cr}(1)\text{--C}(11)$	182.8(4)	$M_{\text{Mes}}\text{--Cr}(1)\text{--C}(12)$ 118.3(2)
$\text{Cr}(1)\text{--C}(12)$	216.7(3)	$M_{\text{Mes}}\text{--Cr}(1)\text{--C}(13)$ 135.4(2)
$\text{Cr}(1)\text{--C}(13)$	222.1(3)	$M_{\text{Mes}}\text{--Cr}(1)\text{--C}(12)\text{--C}(13)$ 128.7(4)
$\text{C}(12)\text{--C}(13)$	142.3(5)	$M_{\text{Mes}}\text{--Cr}(1)\text{--C}(13)\text{--C}(12)$ 78.2(3)
$\text{C}(13)\text{--S}(1)$	178.1(3)	
$\text{S}(1)\text{--C}(15)$	186.1(3)	

^a M_{Mes} = Zentrum des Mesitylenringes.

TABELLE 3. Röntgenographische Daten ^a von 1–4

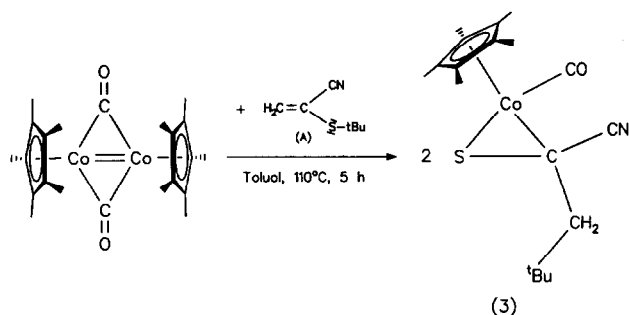
	1	2	3	4
Summenformel	$C_{15}H_{15}Fe_2NS_2$	$C_{18}H_{23}CrNO_2S$	$C_{18}H_{26}CoNOS$	$C_{17}H_{21}Rh_2NS$
Molmasse	384.97	369.24	363.17	477.05
Farbe	braunschwarz	rot	dunkelrot,	dunkelviolet,
Habitus	prismatisch	Tafeln	unregelmäßig	parallelepipedisch
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
$F(000)$	442	1552	768	944
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Nr. 2	$C2/c$, Nr. 15	$P2_1/a$, Nr. 14	$P2_1/c$, Nr. 14
Gitterdaten (pm, °)				
<i>a</i>	842.6(2)	3156.0(7)	1053.4(5)	93.64(3)
<i>b</i>	1011.1(3)	860.5(2)	1380(3)	152.75(4)
<i>c</i>	1071.1(3)	1450.0(4)	1317(4)	126.12(3)
α	87.57(2)	90	90	90
β	77.40(2)	108.99(2)	100.52(3)	106.62(3)
γ	88.83(2)	90	90	90
Volumen ($10^6 \times \text{pm}^3$)	889.77	3733.78	1883.6	1728.6
Besetzungszahl pro EZ	2	8	4	4
$\rho_{\text{Röntg}}$ (g cm^{-3})	1.61	1.31	1.28	1.83
Vermessener Bereich	$3 < 2\theta < 57^\circ$	$3 < 2\theta < 57^\circ$	$3 < 2\theta < 50^\circ$	$3 < 2\theta < 57.5^\circ$
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> (min/max)	0/12, –14/14, –15/15	0/43, 0/12, –20/20	–13/13, 0/16, 0/16	0/13, 0/21, –18/18
Mügl. Reflexe	4761	5268, 4879 unique	3643	4910
Unabh. Refl. $I > 2.5\sigma(I)$	3568	3460	1065	3849
R_{merge} (%)	4.6	3.5	1.4	2.9
Kristallgröße (mm^3)	$0.28 \times 0.40 \times 0.57$	$0.23 \times 0.57 \times 0.68$	$0.1 \times 0.2 \times 0.4$	$0.4 \times 0.4 \times 0.6$
Zahl der LS-Parameter	227	209	133	191
Mol. Absorpt.-koeff. μ (mm^{-1})	1.85	0.71	1.02	1.99
Restelektr.-dichte ($\text{e } \text{\AA}^{-3}$)	–0.30/0.35 (min/max)	–0.35/0.42 (min/max)	–0.4/0.5 (min/max)	–0.47/0.55 (min/max)
<i>R</i>	3.6%	5.5%	5.6%	31.1%
<i>R_w</i>	3.3%	5.0%	4.8%	2.8%
GOOF	2.58	2.85	1.96	2.89
shift/esd (max)	0.003	0.115	0.038/0.308	0.014
Gerät, Methode	Syntex R3, ω	Syntex R3, ω	Aed II, θ – 2θ	Syntex R3, ω
Strahlung	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$

^a Weitere Einzelheiten über Strukturdaten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56413, der Autoren sowie des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 4. Spektroskopische Daten der Verbindungen 1, 2, 2a, 2b, 3, und 4

	IR (cm^{-1})		^1H -, (^{13}C -)NMR (ppm)			
	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	L ^a	^t Bu	CH_2	CH_3
1	2185	–	4.63s, 5H; (83.64) 4.58s, 5H; (82.45)	–	1.79s; (22.62)	1.60s (14.06)
2	2192	1920 1863	5.05s, 3H; (135.70) 2.26s, 9H; (124.94)	1.40s, 9H (28.94; 19.23)	2.94d, 1H; 2.51d, 1H $^2J = 2.32 \text{ Hz}$; (97.20)	–
2a	2176	1871 1809	4.31s, 3H 2.07s, 9H	1.40s, 4H	6.03s, 1H 5.95s, 1H	–
2b	1813	1926 1866	5.12s, 3H 2.26s, 9H	1.33s, 9H	4.29s, 1H 4.21s, 1H	–
3	2179	2004	1.81s, 15H (98.77; 30.01)	1.04s, 9H (29.86; 8.93)	2.22d, 1H; 1.20d, 1H $^2J = 14.1 \text{ Hz}$ (33.48)	–
4	2177	–	5.46s, 5H; 5.39s, 5H (85.88d, $J(\text{Rh}-\text{C}) = 5.2 \text{ Hz}$) (84.56d, $J(\text{Rh}-\text{C}) = 5.5 \text{ Hz}$)	1.29s, 9H (45.64; 33.33)	3.97d, 1H 1.70s, 1H (58.35, $J(\text{Rh}-\text{C}) = 11.0 \text{ Hz}$)	–

^a L = Cyclopentadienyl (Cp), Pentamethyl-Cp, Ethylmethyl-Cp und Mesitylen.



Schema 3. Bildung von 3.

TABELLE 6. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) von 3

Abstände		Winkel	
$M_{Cp}-Co(1)^a$	171.9(10)	$M_{Cp}-Co(1)-C(2)$	136.8(4)
$Co(1)-C(2)$	203.9(10)	$M_{Cp}-Co(1)-S(1)$	133.8(3)
$Co(1)-C(8)$	178.3(13)	$M_{Cp}-Co(1)-C(8)$	123.6(4)
$Co(1)-S(1)$	221.6(4)	$M_{Cp}-Co(1)-S(1)-C(2)$	119.8(4)
$S(1)-C(2)$	174.2(11)	$M_{Cp}-Co(1)-C(2)-S(1)$	113.8(4)
$C(2)-C(3)$	154.2(14)		
$C(1)-C(2)$	150.0(15)		

^a M_{Cp} : Zentrum des Cp Ringes.

Einfachbindung [12]. Ebenso liegen die Bindungsabstände $Rh(1)-C(11)$ (214.8(6) pm), $Rh(1)-C(12)$ (210.6(5) pm) und $Rh(2)-C(12)$ (202.5(5) pm) alle im Bereich einer Rh-C Einfachbindung [13]. Die Unterschiede in den gefundenen Rh-C-Bindungslängen lassen sich durch die σ - π -Verknüpfung der Vinylgruppe erklären, wobei die σ -Bindung zwischen $Rh(2)-C(12)$ erwartungsgemäß am kürzesten ist. Die Bindungslänge zwischen $C(12)-C(13)$ (139.8(6) pm) entspricht einem Bindungsgrad von 1.6 [14].

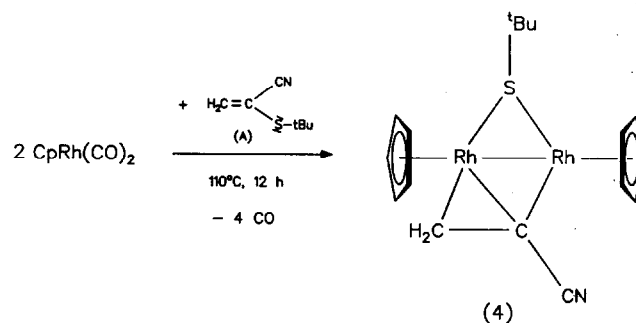
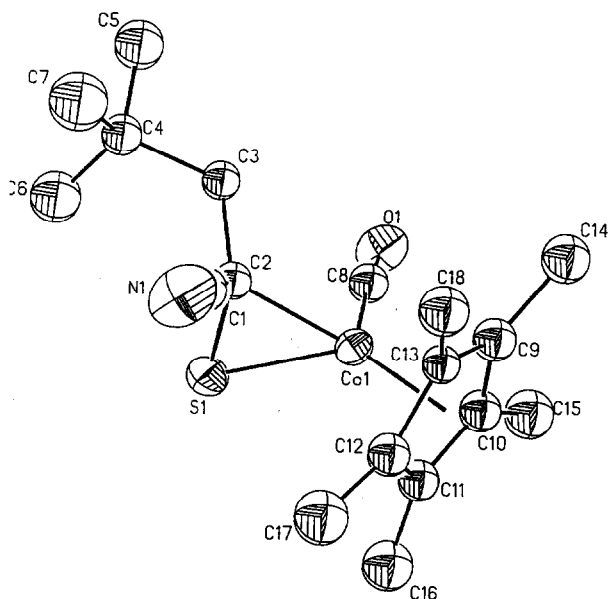
Schema 4. Umsetzung von A mit $CpRh(CO)_2$.

Abb. 4. Festkörperstruktur von 3 (siehe Tab. 3, Tab. 6).

TABELLE 5. Analysendaten, FD-Massenspektren und Festpunkte von 1, 2, 2a, 2b, 3 und 4

		Elementaranalyse (%)				Molpeak (rel. Int.)	Fp. (°C)
		C	H	N	S		
1 ^a	Ber.:	51.5	4.4	3.3	14.9	385 (100.0)	> 250 ^b
	Gef.:	50.8	4.4	3.4	15.4		
2	Ber.:	58.5	6.2	3.8	8.6	369 (5.9)	91 ^b
	Gef.:	58.0	6.3	3.8	8.4		
2a	Ber.:	58.5	6.2	3.8	8.6	369 (3.0)	> 30 ^b
	Gef.:	58.1	5.9	3.6	8.7		
2b	Ber.:	58.5	6.2	3.8	8.6	369 (4.8)	> 45 ^b
	Gef.:	58.3	5.8	3.5	8.2		
3	Ber.:	59.5	7.2	3.9	8.8	363 (33.9)	73–74 ^b
	Gef.:	59.4	7.6	4.0	9.0		
4	Ber.:	42.8	4.4	2.9	6.7	477 (33.8)	87–89 ^b
	Gef.:	43.0	4.0	3.1	6.6		

^a Der berechnete Wert entspricht der Zusammensetzung $1 \times 1/2$ Toluol, die durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse belegt ist.^b Zersetzung.

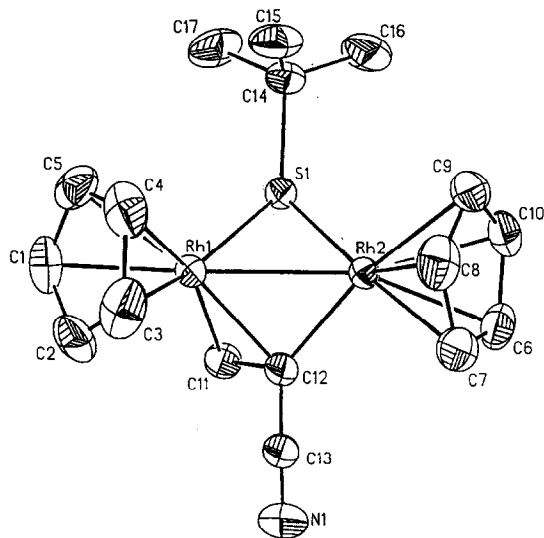


Abb. 5. Festkörperstruktur von 4 (siehe Tab. 3, Tab. 7).

Die beiden Rhodiumatome und die tert-Butylsulfidbrücke bilden zusammen ein nahezu gleichschenkeliges Dreieck. Die beiden Rh-S-Abstände (230.0(1) pm) und (232.4(1) pm) entsprechen der Summe aus den Kovalenzradien beider Elemente. Die Ebenen Rh(1)-Rh(2)-S(1) und Rh(1)-Rh(2)-C(12) schließen einen Winkel von 67.7° ein. Sowohl die Vinylgruppe als auch die S- t -Bu-Einheit können jeweils als $3e^-$ -Donoren betrachtet werden so daß für beide Rhodiumatome die 18e-Regel erfüllt wird.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß mit gereinigtem Argon als Inertgas durchgeführt (Schlenkrohrtechnik [15]). Die Photolysereaktionen erfolgten in einer "falling-film" Tauchlampenapparatur mit Innenkühlung und Außenkühlmantel [16] unter Inertgas-

bedingungen. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte säulenchromatographisch (Mitteldrucksäule der Firma Büchi (460 \times 32 mm) mit Kühlmantel: stationäre Phase: Kieselgel 60 (0.04–0.063 mm) der Firma Merck).

Die FD-Massenspektren wurden auf dem Gerät Finnigan MAT 8200 in CH_2Cl_2 -Lösung angefertigt. Die Elementaranalysen stammen vom Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. IR-Spektren wurden auf dem IR-Spektrometer Perkin Elmer 983G in einer KBr-Matrix gemessen. 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf dem Gerät Bruker WH 300, 300 MHz bzw. 90 MHz aufgenommen. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden auf dem Schmelztisch der Firma H. Bock ermittelt und sind korrigiert.

3.1. Synthese von 1

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Inertgasanschluß gibt man zu einer Lösung von 700 mg (2 mmol) $[CpFe(CO)_2]_2$ in 150 ml Toluol 1 ml (7 mmol) 1 unter Rühren hinzu. Nach 12 Stunden Erhitzen am Rückfluß wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Den dunkelbraunen Rückstand suspendiert man in Methylenchlorid, filtriert über eine G-3 Umkehrfritte und engt die Lösung auf ca. 10 ml ein. Die chromatographische Aufarbeitung (Mitteldrucksäule 460 \times 26 mm; Kieselgel; CH_2Cl_2 ; Wasserkühlung) ergibt zuerst eine schmale gelbe, Cp_2Fe enthaltende Zone, dann eine zweite rotbraune Zone, die nicht umgesetztes $[CpFe(CO)_2]_2$ enthält und als dritte braune Fraktion das Reaktionsprodukt 1. Beim Umkristallisieren aus Toluol erhält man 1 in Form von schwarzbraunen Kristallen. 1, $Cp_2Fe_2[\mu_2, \eta^2-S=C(CN)-CH_2-(CH_3)C=S]$, Ausbeute: 220 mg (29% bezogen auf $[CpFe(CO)_2]_2$). Röntgenographische Daten von 1 siehe Tab. 3; spektroskopische Daten von 1 siehe Tab. 4; Analysendaten von 1 siehe Tab. 5.

3.2. Synthese von 2, 2a und 2b

In einer Photolyseapparatur (falling-film Prinzip) werden 510 mg (2 mmol) η^6 -MesCr(CO) $_3$ und 1 ml (7 mmol) A in 250 ml THF 3 h bei $0^\circ C$ bestrahlt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich schnell dunkelrot. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum, nimmt den tiefroten öligen Rückstand in ca. 10 ml Methylenchlorid auf und chromatographiert über eine Mitteldrucksäule (460 \times 26 mm; Kieselgel; n-Hexan/ CH_2Cl_2 1:1; $-20^\circ C$). Zuerst läßt sich die Ausgangsverbindung (η^6 -Mes)Cr(CO) $_3$ als gelbe Fraktion eluieren. Danach folgen eine tiefrote langgestreckte Zone (2a), eine orangefarbene Fraktion (2b) und schließlich eine weitere orangefarbene Fraktion (2).

TABELLE 7. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von 4

Abstände	Winkel		
$M_{Cp1}-Rh(1)^a$	185.4(3)	Rh(1)-S(1)-Rh(2)	70.1(1)
$M_{Cp2}-Rh(2)$	185.7(3)	Rh(1)-S(1)-C(14)	116.7(2)
Rh(1)-Rh(2)	265.6(1)	Rh(2)-S(1)-C(14)	114.7(2)
Rh(1)-S(1)	232.4(1)	Rh(1)-C(11)-C(12)	69.2(3)
Rh(2)-S(1)	230.0(1)	Rh(1)-C(12)-Rh(2)	80.0(2)
Rh(1)-C(11)	214.8(6)	Rh(1)-C(12)-C(11)	72.4(3)
Rh(1)-C(12)	210.6(5)	Rh(1)-C(12)-C(13)	116.7(4)
Rh(2)-C(12)	202.5(5)	Rh(2)-C(12)-C(11)	126.1(3)
C(11)-C(12)	139.8(6)	Rh(2)-C(12)-C(13)	116.4(3)
C(12)-C(13)	144.1(7)	C(11)-C(12)-C(13)	117.3(4)
		$M_{Cp1}-Rh(1)-Rh(2)-M_{Cp2}$	4.7(3)

^a M_{Cp} : Zentrum des Cp Ringes.

Umkristallisation von **2** aus n-Hexan/Methylenchlorid 3:1 ergibt bei -25°C hellrote Kristalle. **2**, $(\eta^6\text{-Mes})[\eta^2\text{-(CN)(S}^t\text{Bu)C=CH}_2]\text{Cr(CO)}_2$, Ausbeute: 170 mg [23% bezogen auf $(\eta^6\text{-Mes)Cr(CO)}_3$]. Röntgenographische Daten von **2** siehe Tab. 3. **2a**, $(\eta^6\text{-Mes})[S^t\text{Bu-C(CN)=CH}_2]\text{Cr(CO)}_2$, Ausbeute: 240 mg [32% bezogen auf $(\eta^6\text{-Mes)Cr(CO)}_3$]. **2b**, $(\eta^6\text{-Mes})[\text{NC-C(S}^t\text{Bu)=CH}_2]\text{Cr(CO)}_2$, Ausbeute: 75 mg [10% bezogen auf $(\eta^6\text{-Mes)Cr(CO)}_3$]. Spektroskopische Daten von **2**, **2a** und **2b**: Tab. 4; Analysendaten: Tab. 5.

3.3. Synthese von **3**

500 mg (2 mmol) $\text{Cp}^*\text{Co(CO)}_2$ werden in 250 ml Toluol gelöst und in einer Photolyseapparatur ("falling-film Prinzip") 1 h bei 10°C bestrahlt, bis die Lösung eine dunkelgrüne Farbe angenommen hat. Die Lösung überführt man in einen 500 ml Dreihalskolben, gibt 1 ml (7 mmol) $H_2C=C(CN)(S^tBu)$ (**A**) hinzu und erhitzt die Mischung 5 Std. unter Rückfluß. Danach zieht man das Solvens im Ölpumpenvakuum ab, löst den rotbraunen öligen Rückstand in ca. 10 ml Methylenchlorid und chromatographiert über eine Mitteldrucksäule (460×26 mm; Kieselgel; CH_2Cl_2 ; Wasserkühlung). Nach der Ausgangsverbindung $\text{Cp}^*\text{Co(CO)}_2$ wird eine zweite rote Fraktion eluiert. Durch Umkristallisieren aus n-Hexan/ CH_2Cl_2 1:1 erhält man **3** in Form dunkelroter Kristalle. **3**, $\text{Cp}^*\text{Co(CO)}[\eta^2\text{-S=C(CN)-(CH}_2\text{-}^t\text{Bu)}]$, Ausbeute: 270 mg (37% bezogen auf $\text{Cp}^*\text{Co(CO)}_2$). Röntgenographische Daten von **3** siehe Tab. 3; spektroskopische Daten von **3** siehe Tab. 4; Analysendaten: Tab. 5.

3.4. Synthese von **4**

670 mg (3 mmol) CpRh(CO)_2 werden in 150 ml absolutem Toluol gelöst, mit 1 ml (7 mmol) **A** versetzt und 12 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum, löst man den Rückstand in 50 ml absolutem Methylenchlorid und filtriert über eine G-3 Umkehrfritte. Die rotbraune Lösung wird auf ca. 10 ml eingeeengt und über eine Mitteldrucksäule chromatographiert (460×26 mm; Kieselgel; CH_2Cl_2 ; Wasserkühlung). Der Komplex **4** wird in einer violetten Zone eluiert. Durch Umkristallisation aus n-Hexan/ CH_2Cl_2 1:1 erhält man analysenreine schwarzviolette Kristalle von **4**. **4**, $\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-S}^t\text{Bu})[\mu_2, \eta^2, \eta^2\text{-(CH}_2\text{=C-CN)}]$, Aus-

beute: 150 mg (21% bez. auf CpRh(CO)_2). Röntgenographische Daten von **4** siehe Tab. 3; spektroskopische Daten von **4** siehe Tab. 4; Analysendaten: Tab. 5.

Dank

Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) sowie vom Fond der chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi und H. G. Viehe, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 741; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 691.
- 2 H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 982; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18** (1979) 917.
- 3 H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi und L. Stella, *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985) 148.
- 4 N. De Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck und N. Schamp, *Chem. Ber.*, **116** (1983) 3846.
- 5 T. G. Southern, U. Öhmischen, J. Y. Le Marouille, H. Le Bozec, D. Grandjean und P. H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 2976.
- 6 T. Kojima und T. Nishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12** (1957) 680.
- 7 A. Terzis und R. Rivest, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 2134; R. A. Schunn, C. J. Fritchie und C. T. Prewitt Jr., *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 892.
- 8 S. Lotz, P. H. van Rooyen und M. M. van Dyk, *Organometallics*, **6** (1987) 499; N. S. Namtkin, B. I. Kolobkov, V. D. Tyarin, A. N. Muratov, M. Mavlonov, A. Y. Sideridu, G. G. Aleksandrov, A. V. Lebedev, M. T. Tashev und H. B. Dustov, *J. Organomet. Chem.*, **276** (1984) 393; G. J. Krüger, S. Lotz, L. Linford, M. van Dyk und H. G. Raubenheimer, *J. Organomet. Chem.*, **280** (1985) 241; G. le Borgne, D. Grandjean, R. Mathieu und R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, **131** (1977) 429; H. Umland und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **273** (1983) C39.
- 9 H. A. Bent, *Chem. Rev.*, **61** (1961) 275.
- 10 H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, **160** (1978) 298.
- 11 G. A. Olah, *Science*, **168** (1970) 1298; G. A. Olah, P. W. Westermann und J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 3548.
- 12 R. S. Dickson, G. D. Fallon, R. J. Nesbit und H. Perteras, *Organometallics*, **6** (1987) 2517.
- 13 J. A. E. Gibson und M. Cowie, *Organometallics*, **3** (1984) 722.
- 14 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Nachdruck der 3. verb. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1976, S. 227.
- 15 M. M. Mickewitz, C. L. Raston, A. H. White und S. B. Wild, *Aust. J. Chem.*, **30** (1977) 1685; D. F. Shriver, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 16 Eine Abbildung der Apparatur befindet sich in: G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, 1807.